



PATENTAMT.

# PATENTSCHRIFT

— № 108347 —

KLASSE 22: FARBSTOFFE, FIRNISSE, LACKE.

AUSGEGEBEN DEN 13. DEZEMBER 1899.

FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A. M.

Verfahren zur Darstellung eines neuen Rhodaminfarbstoffes.

Patentirt im Deutschen Reiche vom 29. November 1898 ab.

Es wurde gefunden, daß man durch Sulfurierung des Dichlordiäthylrhodamins, welches durch Einwirkung von Monoäthylamin auf Dichlorfluoresceinchlorid (Derivat von Dichlorphthalsäure) erhalten werden kann (vergl. engl. Patent 9600 vom Jahre 1888) einen neuen werthvollen Farbstoff erhält. Während die nach dem Patent 87977 erhältlichen Sulfosäuren alkylirter m-Amidophenolphthaleine erheblich gelbstichigere Nüancen lieferten als das Tetraäthylrhodamin, färbt der nach vorliegendem Verfahren erhaltene Farbstoff in nahezu denselben bläulichrothen Nüancen wie Tetraäthylrhodamin, zeichnet sich aber vor diesem durch besseres Ausziehen und größere Farbkraft aus.

Beispiel: 25 kg des Dichlordiäthylrhodamins werden in 150 kg Monohydrat bei etwa 40° C. gelöst und dann mit der Vorsicht, daß die Temperatur nicht über 35 bis 40° C. steigt, 150 kg Oleum von 20 pCt. langsam zugefügt. Man rührt ca. 3 Stunden bezw. so lange, bis eine Probe sich in Soda gut löst, gießt in kaltes Wasser, filtrirt die gefällte Sulfosäure ab, löst sie in Soda und dampft die filtrirte Natronsalzlösung zur Trockene. Man erhält so den Farbstoff als dunkelrothe metallglänzende Masse, zerrieben als dunkelrothes Pulver. Er löst sich in Wasser leicht mit prächtig rother Farbe und grüner Fluorescenz. Die wässerige Lösung nimmt bei Zusatz von Säuren eine blauere, mit der des Tetraäthylrhodamins übereinstimmende Farbe an; bei längerem Stehen und Zusatz von Salz scheidet sich die freie Sulfosäure in blaurothen Flocken ab. Conc. Schwefelsäure löst den Farbstoff mit hellgelber Farbe, welche auf Zusatz von

Wasser in gelbroth, zuletzt in bläulich-rosa übergeht.

Das sulfurirte Dichlordiäthylrhodamin färbt Wolle in einer mit der des Tetraäthylrhodamins nahezu übereinstimmenden bläulich-rothen Nüance.

Zur Klarstellung der durch vorliegendes Verfahren erzielten neuen technischen Wirkung sei Folgendes bemerkt:

Gegenüber dem bereits im Patent 49057 erwähnten Tetraäthylchlorrhodamin, welches wegen seiner mangelhaften Wasserlöslichkeit technisch nur untergeordneten Werth besitzt, zeichnet sich das jetzt dargestellte Diäthyl-derivat aus durch seine Fähigkeit, durch Sulfurierung leicht wasserlösliche und somit zum Färben leicht verwendbare Verbindungen zu liefern. Ferner besitzt das neue sulfurirte Product vor den nicht sulfurirten Rhodaminen den wichtigen Vorzug, beim Färben besser auszuziehen, so daß man damit tiefere Färbungen erzielen kann. Zu dem bereits vorhandenen sulfurirten Diäthyl- und Triäthylrhodamin bildet das sulfurirte Diäthylchlorrhodamin durch seine weit bläustichigere Nüance eine höchst werthvolle Ergänzung. Denn wie jene die lichtunechten, gelbstichigen Eosine ersetzen können, so ist das neue Product bei gleicher Schönheit ein lichtechter Ersatz für die Nüancen der Phloxine und Erythrosine.

## PATENT-ANSPRUCH:

Verfahren zur Darstellung eines leichtlöslichen Rhodaminfarbstoffes, darin bestehend, daß man symmetrisches Dichlordiäthylrhodamin, Derivat von Dichlorphthalsäure, mit Sulfurierungsmitteln behandelt.

Property  
of the  
Imperial  
Patent Office

IMPERIAL [Seal] PATENT OFFICE

## PATENT SPECIFICATION

- No. 108347 -

CLASS 22: DYES, VARNISHES, LACQUERS

Issued December 13, 1899

FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING IN HÖCHST A. M.

### Process for the Preparation of Rhodamine Dyes

Patented in the German Reich on November 29, 1898

It has been found that a novel, valuable dye is obtained by sulphonation of dichlorodiethyl rhodamine, which can be obtained (cf. Engl. Patent 9600 from the year 1888) by the action of monoethylamine on dichlorofluorescin chloride (derivative of dichlorophthalic acid). While the sulphonic acids of alkylated m-amidophenolphthaleins obtained according to Patent 87977 provide shades of a significantly yellower cast than tetraethyl rhodamine, the dye obtained according to the present process is colored in nearly the same bluish red shades as tetraethyl rhodamine but is distinguished in preference to it due to better exhaustion and greater dying power.

Example: 25 kg of dichlorodiethyl rhodamine are dissolved in 150 kg of monohydrate at approximately 40° C and then, with care that the temperature does not rise above 35 to 40° C, 150 kg of 20% oleum are slowly added. One stirs for ca. 3 hours, or until a sample dissolves well in soda, immerses in cold water, filters off the precipitated sulphonic acid,

dissolves it in soda, and evaporates the filtered sodium bicarbonate salt solution to dryness. The dye is thus obtained as a dark red mass with metallic luster, ground to dark red powder. It dissolves easily in water with a splendid red color and green fluorescence. The aqueous solution assumes on addition of acids a bluer color consistent with that of tetraethyl rhodamine. After standing a rather long time and the addition of salt, the free sulphonic acid precipitates into blue-red flakes. Concentrated sulfuric acid dissolves the dye with a pale yellow color, which, upon the addition of water, changes into yellow-red, finally bluish-pink.

The sulphonated dichlorodiethyl rhodamine dyes wool a bluish red shade nearly the same as that of tetraethyl rhodamine.

To clarify the novel technological effect achieved by the present process let the following be noted.

With respect to the tetraethyldichloro rhodamine already mentioned in Patent 49057, which due to its deficient solubility in water has only subordinate value technologically, the diethyl derivative now presented is distinguished by its ability to provide, by sulphonation, compounds which are easily soluble in water and thus easily usable for dying. Furthermore, the new sulphonated product has the important advantage over the non-sulphonated rhodamine of better exhaustion during dying so that deeper colorations can be achieved. Among the sulphonated diethyl and triethyl rhodamines already available, sulphonated diethyldichloro rhodamine makes an extension of highest value due to its shade having a much bluer cast. Since it can replace the eosins which do not appear genuine in light and have a yellow cast, the new product is, with equal beauty, a replacement for the shades of phloxines and erythrosines which appears genuine in light.

CLAIM:

Process for the preparation of an easily soluble rhodamine dye, characterized by the fact that symmetric dichlorodiethyl rhodamine, a derivative of dichlorophthalic acid, is treated with sulphonation agents.

BERLIN      PRINTED IN THE FEDERAL PRESS